PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-320010
(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl. B01J 35/02
B01D 53/36
B01J 21/06
C02F 1/32
C02F 1/72

(21)Application number : 05-136765
(22)Date of filing : 15.05.1993

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD
(72)Inventor : MASUDA RYUJI
KAWASHIMA KOICHI
TAKAHASHI WATARU
MURABAYASHI MASAYUKI
ITO KIMINORI

(54) PHOTOCATALYST FOR TREATMENT OF HARMFUL SUBSTANCE AND DEVICE FOR TREATING HARMFUL SUBSTANCE

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a photocatalyst for treatment of a harmful substance having high efficiency and easy to handle by dipping a woven fabric of glass fibers in a soln. prepd. by dissolving a precursor of titanium oxide and an org. resin, drying the fabric and forming an Si-O-Ti bonded layer by firing between each of the glass fibers and the resulting titanium oxide.
CONSTITUTION: A woven fabric of glass fibers A is dipped in a soln. prepd. by dissolving a precursor convertible into titanium oxide by heating and an org. resin in compatible solvents, the fabric is dried and an Si-O-Ti bonded layer C is formed by firing between each of the glass fibers A and the resulting thin titanium oxide film B coating the fabric to obtain the objective photocatalyst for treatment of a harmful substance. In this case, a dehydration condensation reaction proceeds and the Si-O-Ti bonded layer C is formed at a relatively low temp. because only the surface of the fabric is locally heated by the heat of combustion generated by an oxidation degradation reaction of the org. resin and that of org. residues constituting the precursor. By the presence of the layer C, a decomposition reaction of a harmful substance is accelerated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	18.02.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3502413
[Date of registration]	12.12.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－320010

(43)公開日　平成６年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｂ０１Ｊ　35/02		Ｊ　8017－4G		
Ｂ０１Ｄ　53/36	ＺＡＢ	Ｇ		
Ｂ０１Ｊ　21/06		Ａ　8017－4G		
Ｃ０２Ｆ　1/32				
1/72	１０１	9045－4D		

審査請求　未請求　請求項の数５　ＦＤ　（全　５　頁）

(21)出願番号　特願平5－136765

(22)出願日　平成５年(1993)５月15日

(71)出願人　000232760
日本無機株式会社
東京都千代田区神田錦町３丁目１番地

(72)発明者　増田　竜司
岐阜県不破郡垂井町630　日本無機株式会社垂井工場内

(72)発明者　川島　孝一
岐阜県不破郡垂井町630　日本無機株式会社垂井工場内

(72)発明者　高橋　渉
岐阜県不破郡垂井町630　日本無機株式会社垂井工場内

(74)代理人　弁理士　清水　善▲廣▼

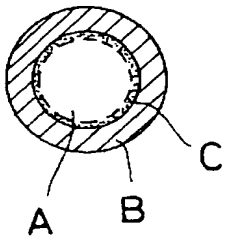
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　有害物質処理用光触媒及び有害物質処理装置

(57)【要約】

【構成】　ガラス繊維からなる織布を、加熱により酸化チタンになる前駆体と有機物樹脂とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液に浸漬した後、乾燥、焼成することにより、前記ガラス繊維の表面にＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層を介在させて酸化チタンの被膜を形成するようにした有害物質処理用光触媒。

【効果】　本発明による織布は、酸化チタン膜がＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層を介してガラス繊維に強固に被覆されているため、酸化チタンの剥離や脱落がない。Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層が存在するため、酸化チタン表面の電荷が偏析し、有害物質分解に必要なＯＨラジカルの生成を促進する。また、フレキシブル性を有するので、複雑な形状の容器にも適用することが可能となり、カラム化も可能である。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】
【請求項１】　ガラス繊維からなる織布に酸化チタンを被覆した有害物質処理用光触媒であって、前記ガラス繊維からなる織布を、加熱により酸化チタンになる前駆体と有機物樹脂とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液に浸漬した後、乾燥、焼成することにより前記ガラス繊維と前記酸化チタンの間にＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層を形成したことを特徴とする有害物質処理用光触媒。
【請求項２】　前記酸化チタンに貴金属類を担持させたことを特徴とする請求項１記載の有害物質処理用光触媒。
【請求項３】　前記酸化チタンの厚さが１μｍ以下であることを特徴とする請求項１または２記載の有害物質処理用光触媒。
【請求項４】　前記酸化チタンの量がガラス繊維織布に対して４０ｗｔ％以下であることを特徴とする請求項１乃至３の何れかに記載の有害物質処理用光触媒。
【請求項５】　有害物質を含む溶液または気体を通過させる容器内に前記請求項１乃至４の何れかに記載の光触媒を配置すると共に該光触媒に光を照射するための光源を備えたことを特徴とする有害物質処理装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、光を照射することにより液中または気相中に存在するトリクロロエチレン、クロロホルム、ダイオキシン等の有機ハロゲン化合物や、シアン、農薬成分等の有害物質を効率よく分解、除去したり或いは液中または気相中に存在する菌を殺菌して低減したり等して有害物質を処理できる有害物質処理用光触媒とそれを利用した有害物質処理装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】従来、光触媒を利用して有害物質を処理する方法としては、酸化チタン粉体を液中に分散させてこれに有害物質を含む溶液を流し込み、光を照射して分解処理する方法や、ガラス棒やガラス球にＣＶＤ法やゾルゲル法で酸化チタン膜を被覆したものを液中に配置し、これに有害物質を含む溶液を流し込み、光を照射して分解処理する方法が知られている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の酸化チタン粉体を液中に分散させる方法は、粉体と液体を分離するために、下流側にろ過膜を設ける必要があり、そのため圧力損失が高くなる。また、粉体を液中に分散させると光が最外層のみで吸収され、照射光が内部まで透過しにくくなり、処理効率が小さくなるという欠点を有する。また、前記従来の酸化チタン膜を被覆したガラス棒やガラス球を用いる方法は、粉体を回収するろ過膜の設置は必要なく、光も透過するが、水や気相との接触界面が少なくなり処理効率が悪いという欠点を有する。更に、従来法であるＣＶＤ法やゾルゲル法で酸化チタン膜を被覆した場合には、基材であるガラス繊維上に酸化チタンがガラス繊維との間にＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層を介在することなく単独で存在するため、長時間の使用の結果、膜の脱落等の問題があった。本発明は、これら従来技術の欠点を解消し、高効率で使いやすい有害物質処理用光触媒とこれを利用した有害物質処理装置を提供することを目的としている。
【０００４】
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記欠点を解決するため鋭意検討の結果、加熱により酸化チタンになる前駆体と有機物樹脂とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液にガラス繊維からなる織布を浸漬した後、乾燥、焼成することにより、従来品の不具合を解消し得ることを知見し、本発明を完成させた。
【０００５】即ち、本発明の有害物質処理用光触媒はガラス繊維からなる織布に酸化チタンを被覆した有害物質処理用光触媒であって、前記ガラス繊維からなる織布を、加熱により酸化チタンになる前駆体と有機物樹脂とを相溶性のある溶媒に溶解してなる溶液に浸漬した後、乾燥、焼成することにより前記ガラス繊維と前記酸化チタンの間にＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層を形成したことを特徴とする。
【０００６】前記ガラス繊維からなる織布の目付け（ｇ／m^2）は、いくらのものでも構わないが、取扱い性や分解効率の関係から、通常１００～９００ｇ／m^2のものを用いる。また、織布を構成するガラス繊維の種類としては、石英ガラス、高石英ガラス、Ｅガラス、Ｃガラス、Ｓガラス、Ａガラス等、光を透すならばどのような組成でも構わないが、経済性からはＥガラス繊維が好ましい。また、ガラス繊維の平均繊維径は、特に限定されるものではないが、製造可能でしかも被処理流体との接触面積を確保して効率を得るため５～２０ミクロンが好ましい。また、織布の織り方は平織、綾織、朱子織など、どのような織り方でも構わないが、光透過性の観点から平織が好ましい。また、打込み密度、厚さ、引張強度は特に限定されるものではないが、被処理流体に対する強度の観点から、各々タテ、ヨコ共に１０～８０本／２５ｍｍ、０．０１～２．０ｍｍ、５ｋｇｆ／２５ｍｍ巾以上が好ましい。
【０００７】また、前記加熱により酸化チタンとなる前駆体としては、チタンアルコキシド、チタン塩化物、チタン硫化物、チタン酢酸塩等が使用できるが、有機物樹脂との相溶性の関係から、アルコール類を相溶性溶媒とする場合はチタンアルコキシド、水を相溶性溶媒とする場合はチタン塩化物を選択することが好ましい。しかし、前記前駆体と有機物樹脂が相溶する場合はどのような組み合わせを選択しても構わない。
【０００８】また、前記有機物樹脂はアクリル系、オレフィン系等が一般的であるが、製造工程中の焼成工程で酸化分解することが必要であるため、分解温度が２００

BEST AVAILABLE COPY

℃以上かつ焼成温度以下の樹脂で、更に該酸化チタン前駆体との相溶性があれば良く、モノマーの種類や分子量によって特に限定されるものではない。

【０００９】このようにして選定された有機物樹脂と酸化チタン前駆体の溶液に、前記繊布を浸漬した後乾燥する。乾燥温度は相溶性溶媒の沸点により異なるが、４０～１５０℃の範囲で行うのが好ましい。次に、乾燥膜を焼成することにより、有機物樹脂や酸化チタンの前駆体を構成している有機残基を取り除く。この焼成で酸化チタン前駆体は酸化チタンに変化し、有機物樹脂は酸化分解されＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合を有する薄膜が得られる。

【００１０】被覆する酸化チタン膜の厚さは、膜の接着性や光透過性から１μｍ以下が好ましい。１μｍを越えると膜の剥離が生じ、水の濁りや分解効率の低下が生じる。また、光の透過性も悪くなり、繊布内部まで光が到達しにくくなり分解効率的にも好ましくない。また、酸化チタンの厚さは、溶液の酸化チタン前駆体の濃度を調整するか、前記作製工程を繰り返すことにより変化させることが可能である。

【００１１】また、繊布全体から考えると、被覆した酸化チタン膜の繊布全体に対する量の比率は４０ｗｔ％以下が好ましい。この場合も４０ｗｔ％を越えると光の透過性が悪くなり、酸化チタンの剥離も生ずるため好ましくない。

【００１２】また、酸化チタンに貴金属を担持する場合の貴金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、金、銀等が好ましい。担持方法は光析出法を用いれば容易である。

【００１３】また、本発明の有害物質処理装置は有害物質を含む溶液または気体を通過させる容器内に前記光触媒を配置すると共に該光触媒に光を照射するための光源を備えたことを特徴とする。前記装置は例えば、容器をプラスチック類、ホウ珪酸塩ガラス或いは、石英ガラス等による透明容器に構成して、該容器の外部から光を照射するようにしてもよく、或いは、該容器を特に透明容器にすることなく該容器内に光源を配置するようにしてもよい。また、前記光源としては、低圧水銀灯やブラックライト蛍光灯等を用いる。

【００１４】

【作用】従来、知られているＣＶＤ法やゾルゲル法により基材と薄膜の間にＳｉ－Ｏ－Ｔｉなる結合を形成せしめようとした場合、６００℃以上の高温が必要となる。これは、本反応が基材表面のＳｉ－ＯＨ基と薄膜のＴｉ－ＯＨ基の間の脱水縮合反応によるものであるためで、一般にこの縮合反応は－ＯＨ基の自由度が大きくなる６００℃以上で起こるとされている。このため、汎用性が高く耐熱性の小さいＡガラス、Ｃガラス、Ｅガラス等に被覆することは不可能であり、被覆する基材が限定されていた。本発明に於いて、Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合の生成が基材表面のＳｉ－ＯＨ基と薄膜のＴｉ－ＯＨ基の間の脱水縮合反応によるものである点は前記ＣＶＤ法やゾルゲル法と同様である。しかしながら本発明では、有機物樹脂および金属酸化物の前駆体を構成している有機残基の酸化分解反応により生成する燃焼熱により表面のみ局部的に加熱できるので前記脱水縮合反応が進行し、比較的低温でＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合が形成される。このため、耐熱性の小さいガラス等の基材を用いた場合でも、Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合を持つ層を有した薄膜を形成することが可能となり、強固な酸化チタン膜を得ることができる。更に、このＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合の存在によって有害物質の分解反応が促進される。一般に液中や気相中の有害物質の分解は、共存するH_2Oが分解して生成するＯＨラジカルが関与して起こるといわれている。酸化チタン光触媒を用いた場合、光の照射により価電子帯に充満している電子が伝導帯に励起され、酸化チタン表面に電子正孔が発生する。このとき、Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合が存在すると、表面の酸化チタン層の配列に不規則な乱れが生じ、この乱れによって電子正孔がプールされ易いサイトが生ずる。このサイトは、一般の固体触媒における強酸点のような挙動を示し、電荷の偏析が起こりＯＨラジカルの生成を促進する。このため前記有害物質の分解を促進することができる。また、この酸化チタンの表面に貴金属を担持させると、電気化学的に有害物質の分解反応が促進されるため好ましい。更に、該光触媒はフレキシブルであり、どのような形状の容器にも設置することができる。

【００１５】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づき説明する。図１は本発明有害物質処理装置の一実施例を示すもので、図中１は透明石英管からなる容器を示し、該容器１内には有害物質処理用光触媒２が配置され、該容器１内にポンプ３を介して有害物質を含む溶液を循環通過させるようにし、容器１の近傍に設けた光源４から光を照射して有害物質を処理するように構成してある。尚、図中５は集光用ミラー、６は有害物質を処理された溶液を取り出すための取出口、７は新たな有害物質を含む溶液を供給するための取入口を示す。

【００１６】次に、前記装置の使用例に即し、具体的な実施例を比較例と共に説明する。

（実施例）平均繊維径７μｍのＥガラスモノフィラメント（単一繊維）からなるヤーンを織ってなる目付け５００ｇ／m^2のガラス繊布（ガラスクロス）を、酸化チタン前駆体であるチタンイソプロポキシド１０ｇとアクリル系樹脂１０ｇをエチルアルコール１８０ｇに溶解した溶液に浸漬した。このガラス繊布を溶液から取り出し、６０℃で１時間乾燥した後毎分１℃の速度で４５０℃まで昇温し、４５０℃で５時間保持することにより、有機物樹脂を完全に酸化分解し、同時にチタンイソプロポキシドもTiO_2に変化させ、ガラス繊維表面にTiO_2膜を形成した。このときのTiO_2膜の厚さは約０．３

BEST AVAILABLE COPY

μｍであり、強固に付着していた。この場合、被覆した酸化チタンのガラス繊布全体に対する量の比率は１８％であった。この膜についてＥＰＭＡ（測定にはＸ線マイクロアナライザー，日本電子製ＪＥＭ－２０００ＦＸＩＩを使用）およびＥＳＣＡ（測定にはＸ線光電子分光器装置，島津・クレイトス社製ＸＳＡＭ８００を使用）により分析を行ったところ、Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合の存在が確認された。ここで図２は本実施例による膜の断面図であり、Ａはガラス繊維、ＢはTiO_2 薄膜、ＣはＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層を示している。このガラス繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／１のクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温４０℃、低圧水銀灯により光照射した。約５時間の光照射でクロロホルムの９５％が分解された。この場合、水の濁りはなかった。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。この試験を５０回繰り返したが、水の濁りはなく、また、クロロホルムの分解効率は最初の値から低下することなく、高効率を保っていた。

【００１７】（比較例）実施例で用いたガラス繊布を用い、従来のゾルゲル法によりTiO_2 薄膜の形成を試みた。ガラス繊布を浸漬させる液をチタンイソプロポキシド１０ｇと濃硫酸０．１ｇおよびエチルアルコール１９０ｇを混合した溶液に変えた以外は実施例と同様の方法とした。結果形成されたTiO_2 膜の厚さは約０．３μｍであったが、弱い付着で簡単に剥離した。この場合、被覆した酸化チタンのガラス繊布全体に対する量の比率は１８％であった。この膜について前記実施例と同様にＥＰＭＡおよびＥＳＣＡにより分析を行ったところ、Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合の存在は確認されなかった。ここで、図３は本比較例による膜の断面図であり、Ａはガラス繊維、ＢはTiO_2 薄膜を示している。このガラス繊布（触媒）を直径１２ｍｍ、長さ５００ｍｍの透明石英管に詰め、反応液を通し、ポンプにより循環させた。反応液は再蒸留水に２００ｍｇ／１のクロロホルムを溶解させた水溶液で、液温４０℃、低圧水銀灯により光照射した。約５時間の光照射でクロロホルムの８０％が分解されたが、酸化チタンの脱落により水がかなり濁った。次に反応液を取り替え、クロロホルムを同量溶解させた水溶液で同じ試験を行った。２回目は同条件で６０％が分解、３回目は５０％が分解と、反応液を取り替えて試験を行う度に酸化チタンの脱落が起き、２０回目以降は０％となり触媒機能を失っていた。

【００１８】

【発明の効果】このように本発明による繊布は、光透過性が良く、かつ水や気体との接触面積が大きいため、液中および気相中の有害物質を高効率で分解できるという効果を有する。また、繊布を構成する繊維にＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合により強固に酸化チタン膜が被覆されているため、酸化チタンの剥離や脱落がなく、長期に渡り高効率を維持し、また水の濁りもないので粉体等を回収する必要がない、という効果を有する。更にＳｉ－Ｏ－Ｔｉ結合が存在するため、酸化チタン表面の電荷が偏析し、有害物質分解に必要なＯＨラジカルの生成を促進するといった効果を有する。また、フレキシブル性を有するので、複雑な形状の容器にも適用することが可能となり、カラム化も可能である、という効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の有害物質処理装置の一実施例の説明図

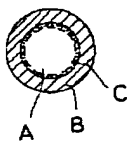
【図２】本発明の有害物質処理用光触媒の被膜の形成状態を示す拡大断面図

【図３】比較例による有害物質処理用光触媒の被膜の形成状態を示す拡大断面図

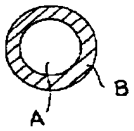
【符号の説明】

１　容器
２　有害物質処理用光触媒
３　ポンプ
４　光源
５　集光用ミラー
６　取出口
７　取入口
Ａ　ガラス繊維
Ｂ　TiO_2 薄膜
Ｃ　Ｓｉ－Ｏ－Ｔｉ結合層

【図２】

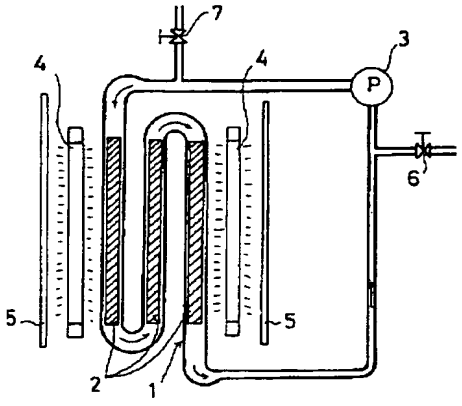


【図３】



BEST AVAILABLE COPY

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　村林　眞行
神奈川県横浜市旭区笹野台４－25－14

(72)発明者　伊藤　公紀
東京都目黒区目黒本町１－16－13－906

THIS PAGE BLANK (USPTO)